



62

10

11

21

22

43

44

Auslegeschrift 1 518 740

Aktenzeichen: P 15 18 740.3-42

Anmeldetag: 8. Januar 1965

Offenlegungstag: —

Auslegungstag: 29. Juni 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Percarbonsäure-tert.-butylestern

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Peroxid-Chemie GmbH, 8021 Höllriegelskreuth

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Winter, Heinz, Dr., 8023 Pullach;
Schmid, Erna, 8021 Großhesselohe

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 082 895

J. Amer. chem. Soc., Bd. 64 (1942),
S. 2063

US-PS 2 262 431

J. Amer. chem. Soc., Bd. 69 (1947),
S. 2339

US-PS 2 960 526

J. Amer. chem. Soc., Bd. 70 (1948),
S. 3179, 3209, 3210

T 1518740

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Percarbon-säure-tert.-butylestern durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit tert.-Butylhydroperoxyd in Gegenwart von Alkali, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung mit einem nicht gereinigten Carbonsäurechlorid durchführt, das in bekannter Weise durch Reaktion einer Carbonsäure mit Phosphortrichlorid und Abtrennen der dabei entstandenen phosphorigen Säure erhalten worden ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Säurechlorid in das flüssige Reaktionsgemisch unterhalb dessen Oberfläche einleitet.

Es ist bekannt, Percarbonsäureester aus Carbonsäurechloriden mit Hydroperoxyden herzustellen (Milas und Surgenor, J. A. C. S. 1946, 68, S. 642 und 643). Die dazu benötigten Säurechloride stellt man üblicherweise aus den entsprechenden Carbonsäuren und Chlorierungsmitteln, wie Thionylchlorid, Phosgen und Phosphortrichlorid her.

Bei der Herstellung der Säurechloride mit Phosphortrichlorid wurde es nun bislang stets für notwendig erachtet, nach Abtrennung der in zähflüssiger Form ausfallenden phosphorigen Säure das Säurechlorid einer Reinigungsoperation zu unterziehen. So wird im Lehrbuch von Gattermann, Praxis des organischen Chemikers, 1959, auf S. 112 für beide dort geschilderten Säurechloride eine Reinigung empfohlen. In der USA.-Patentschrift 2 262 431 wird die Reinigung von mit Hilfe von Phosphortrichlorid hergestellten Säurechloriden vor deren Weiterverarbeitung ausdrücklich gefordert und deshalb ein besonderes Verfahren zur Reinigung von mit Phosphortrichlorid hergestelltem Säurechlorid beschrieben.

Es war zu erwarten, daß zur Herstellung von Percarbonsäureestern ganz besonders sorgfältig gereinigtes Säurechlorid benutzt werden müßte, zumal es aus der deutschen Auslegeschrift 1 082 895 und aus der USA.-Patentschrift 2 960 526 bekannt ist, daß Phosphorhalogenide mit Alkylhydroperoxyden zu Phosphorsäureperestern reagieren. Daher war zu befürchten, daß im Säurechlorid verbliebene Reste von Phosphorchloriden den Reaktionsablauf und die Reinheit des Reaktionsprodukts empfindlich stören könnten.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß mit Phosphortrichlorid hergestellte Säurechloride ohne jegliche vorgeschaltete Reinigung sofort zur Herstellung von Percarbonsäureestern weiterverwendet werden können. Erstaunlicherweise erhält man so den Percarbonsäureester nicht nur in der gleichen Reinheit und in der gleichen Ausbeute, bezogen auf eingesetzte Carbonsäure, wie bei der Verwendung von gereinigtem Säurechlorid, sondern die Ausbeuten liegen bei der Verwendung von mit Phosphortrichlorid hergestelltem ungereinigtem Säurechlorid sogar ganz beachtlich höher.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur

Herstellung von Percarbonsäure-tert.-butylestern durch Umsetzung von Carbonsäurechloriden mit tert.-Butylhydroperoxyd in Gegenwart von Alkali, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung mit einem nicht gereinigten Carbonsäurechlorid durchführt, das in bekannter Weise durch Reaktion einer Carbonsäure mit Phosphortrichlorid und Abtrennen der dabei entstandenen phosphorigen Säure erhalten worden ist.

Durch die Einsparung des bislang erforderlich gehaltenen Reinigungsschritts bei der Herstellung der Perester treten bedeutende Ersparnisse für Apparate, Energie und Lohnstunden ein.

Besonders vorteilhaft ist das erfindungsgemäße Verfahren natürlich dort, wo Säurechloride verwendet werden sollen, deren Siedepunkte dem des Phosphortrichlorids benachbart liegen, denn in solchen Fällen wäre eine Abtrennung durch Destillation kaum oder nur schwer möglich.

Man stellt die Carbonsäurechloride aus Carbonsäure und Phosphortrichlorid im molaren Verhältnis 3 : 1,3 bis 1,4 in üblicher Weise her und trennt sie von der in zähflüssiger Form ausfallenden phosphorigen Säure ab. Zur Herstellung der Percarbonsäureester wird das so erhaltene rohe Säurechlorid in üblicher Weise mit dem tert.-Butylhydroperoxyd in Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Natronlauge umgesetzt. Dabei kann das Säurechlorid und die wäßrige Natronlauge getrennt, aber gleichzeitig unter Rühren und Kühlen dem vorgelegten tert.-Butylhydroperoxyd zugegeben werden. Es kann aber auch das Säurechlorid wiederum unter Rühren und Kühlen einem Gemisch bzw. einer Lösung des tert.-Butylhydroperoxyds mit bzw. in wäßriger Natronlauge zugesetzt werden. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, das Säurechlorid jeweils unter die Oberfläche der vorgelegten Flüssigkeit einzuleiten. Auf diese Weise ist es möglich, die Reaktion in Gefäßen aus Edelstahl durchzuführen, ohne daß diese durch Säurechloriddämpfe korrodiert werden. Dadurch wird nicht nur eine höhere Lebensdauer der Reaktionsapparatur erreicht, es wird darüber hinaus auch vermieden, daß der gebildete Percarbonsäureester durch Schwermetalle verunreinigt wird, die seine Stabilität später ganz empfindlich beeinträchtigen könnten.

In manchen Fällen stören die in den Perestern enthaltenen geringen Mengen tert.-Butylhydroperoxyd. Durch Nachbehandlung mit einer schwach sauren, wäßrigen Lösung von Natriumsulfit können die nach Beendigung der Umsetzung eventuell noch vorhandenen geringen Mengen an tert.-Butylhydroperoxyd vernichtet werden.

Vergleichsversuch

8,7 kg α -Äthylhexansäure werden in einem Molverhältnis von 3 : 1,4 mit Phosphortrichlorid (3,85 kg) bei 60° C versetzt, wobei das Säurechlorid unterhalb der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit eingeführt wird. Nach Beendigung der Chlorierung wird die gebildete phosphorige Säure (etwa 1,74 kg) als schwere, zähflüssige Phase unten aus dem Chlorierungsgefäß abgelassen und das zurückbleibende rohe α -Äthylhexansäurechlorid im Vakuum bei 7 bis 8 Torr und einem Temperaturbereich von 68 bis 73° C destilliert. Ein Vorlauf wird bei 13 Torr bis maximal 68° C abgenommen.

Zur Herstellung des Percarbonsäureesters werden die so gewonnenen 8,37 kg destilliertes α -Äthylhexansäurechlorid langsam zusammen mit 7,3 Litern einer 7,8 n Natronlauge in einem Reaktionskessel unter Rühren und Kühlen zu 6,2 kg eines etwa 82%igen tert.-Butylhydroperoxyds gegeben. Die Reaktionstemperatur soll dabei 25° C betragen. Nach beendeter Reaktion wird durch Zugabe von Wasser, Trennen der Phasen, Waschen mit Natriumsulfatlösung und Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat aufgearbeitet. Man erhält 10,34 kg etwa 95%iges tert.-Butylperester der α -Äthylhexansäure. Die Ausbeute beträgt 75,3%, bezogen auf die eingesetzte Säure, und 80,2%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.

Beispiel 1

0,277 kg α -Äthylhexansäure werden in einem Molverhältnis von 3:1,3 mit 0,114 kg Phosphortrichlorid bei 60° C versetzt. Nach Beendigung der Chlorierung wird die gebildete phosphorige Säure (etwa 0,055 kg) als untere schwere, zähflüssige Phase aus dem Chlorierungsgefäß abgelassen.

Die obere Phase, das rohe α -Äthylhexansäurechlorid (0,322 kg), wird dann ohne weitere Reinigung langsam zusammen mit 0,32 Liter einer 7,8 n Natronlauge unter Rühren und Kühlen zu 0,232 kg eines etwa 82%igen tert.-Butylhydroperoxyds gegeben, wobei das Säurechlorid unterhalb der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit eingeführt wird. Die Reaktionstemperatur soll dabei 25° C betragen. Nach 30 Minuten Nachrühren bei 30° C wird die organische Phase nach Zugabe von Wasser abgetrennt und mit Natriumsulfatlösung gewaschen. Dann wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und abfiltriert. Man erhält 0,399 kg tert.-Butylperester der α -Äthylhexansäure mit einem jodometrisch bestimmten Gehalt an Aktivsauerstoff von 6,88%, was einem Gehalt an tert.-Butylperester der α -Äthylhexansäure von 93,0% entspricht. Die Ausbeute beträgt 89,2%, bezogen auf eingesetzte α -Äthylhexansäure, und 81,1%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.

Beispiel 2

Genau nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode wurden mit gleichen Mengen bei einem zweiten Versuch 0,408 kg 94%iger tert.-Butylperester der α -Äthylhexansäure erhalten. Das entspricht einer Ausbeute von 92,1%, bezogen auf eingesetzte α -Äthylhexansäure, und von 82,0%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.

Beispiel 3

Genau nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode wurden 8,87 kg α -Äthylhexansäure mit 3,65 kg Phosphortrichlorid umgesetzt. Die erhaltenen 10,3 kg an rohem α -Äthylhexansäurechlorid ergaben mit der entsprechenden Menge 7,8 n Natronlauge und 7,4 kg 82%igem tert.-Butylhydroperoxyd 12,5 kg 94%igen tert.-Butylperester der α -Äthylhexansäure. Das entspricht einer Ausbeute von 88,4%, bezogen auf eingesetzte Säure, und von 80,5%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.

Beispiel 4

Genau nach der im Beispiel 1 beschriebenen Methode wurden 7,99 kg α -Äthylhexansäure mit 3,28 kg Phosphortrichlorid umgesetzt und die erhaltenen 9,25 kg Rohsäurechlorid mit der entsprechenden Menge 7,8 n Natronlauge und 6,66 kg 82%igem tert.-Butylhydroperoxyd umgesetzt, wobei das Säurechlorid unterhalb der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit eingeführt wird. Anschließend wird 30 Minuten bei 30° C nachgerührt und dann mit 15 Liter destilliertem Wasser verdünnt, geschieden und die wäßrige Phase unten abgezogen. Die organische Phase wird dann mit Eisessig schwach sauer gestellt und mit etwa 18%iger Natriumsulfatlösung bei 25 bis 30° C unter Rühren so lange behandelt, bis eine Probe der organischen Phase mit Bleitetraazetat keine Gasentwicklung mehr zeigt. Für diesen Reduktionsschritt werden je nach Gehalt an tert.-Butylhydroperoxyd unterschiedliche Mengen Natriumsulfatlösung benötigt. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wird mit Natriumsulfatlösung gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Man erhält 10,85 kg 93,8%iges tert.-Butylperester der α -Äthylhexansäure frei von tert.-Butylhydroperoxyd nach Bleitetraazetatprobe. Das entspricht einer Ausbeute von 84,8%, bezogen auf eingesetzte α -Äthylhexansäure, und 77,4%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.

Beispiel 5

7,45 kg Pivalinsäure werden in einem Molverhältnis von 3:1,35 mit 4,5 kg Phosphortrichlorid bei 60° C analog Beispiel 1 in das Säurechlorid übergeführt. Nach dem Abtrennen der phosphorigen Säure wird das rohe organische Säurechlorid (etwa 9,3 kg) direkt zusammen mit 12,1 Liter 7,8 n Natronlauge unter Rühren und Kühlen zu 8,0 kg 82%igem tert.-Butylhydroperoxyd zugesetzt, wobei das Säurechlorid unterhalb der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit eingeführt wird. Nach beendeter Reaktion wird 30 Minuten bei 30° C nachgerührt und das organische Produkt nach Zugabe von Wasser abgetrennt. Es wird mit Essigsäure schwach sauer gestellt und mit 18%iger Natriumsulfatlösung so lange behandelt, bis in einer Probe keine Gasentwicklung mit Bleitetraazetat mehr auftritt. Nach Wäsche mit Natriumsulfatlösung und Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat erhält man 11,2 kg eines 90%igen tert.-Butylperpivalats, das frei von tert.-Butylhydroperoxyd ist. Gehalt an Aktivsauerstoff 8,25%. Ausbeute: 79%, bezogen auf Pivalinsäure, 79,2%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.

Beispiel 6

1,4 kg Isononansäure (3,5,5-Trimethylhexansäure) werden im Molverhältnis von 3:1,3 mit 0,53 kg Phosphortrichlorid bei 60° C analog Beispiel 1 in das Säurechlorid übergeführt. Nach Entfernen der phosphorigen Säure als schwere Phase wird das rohe Isononansäurechlorid (1,75 kg) zusammen mit 1,8 kg 13,3%iger Natronlauge unter Rühren und Kühlen zu 1,125 kg 80%igem tert.-Butylhydroperoxyd bei 20° C zugesetzt, wobei das Säurechlorid unterhalb der Oberfläche der Reaktionsflüssigkeit eingeführt wird. Nach beendeter Reaktion wird 15 Minuten bei 20° C nachgerührt. Die Aufarbeitung der organischen Phase erfolgt wie im Beispiel 5. Man erhält 1,98 kg eines 80%igen Peresters, der frei von tert.-Butylhydroperoxyd ist. Ausbeute: 78,0%, bezogen auf eingesetzte 3,5,5-Trimethylhexansäure, 72,7%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.

Beispiel 7

1,18 kg Diäthyllessigsäure werden im Molverhältnis von 3:1,3 mit 0,6 kg Phosphortrichlorid analog Beispiel 1 umgesetzt. Nach Abtrennen der phosphor-
rigen Säure wird das rohe Diäthyllessigsäurechlorid (etwa 1,4 kg) sofort zusammen mit 1,44 Liter 7,8 n Natronlauge unter gutem Rühren und Kühlen zu 1,125 kg 80%igem tert.-Butylhydroperoxyd zu-
gesetzt, wobei das Säurechlorid unterhalb der Ober- 10

fläche der Reaktionsflüssigkeit eingeführt wird. Die Reaktionstemperatur soll dabei 25° C betragen. Es wird 30 Minuten bei 30° C nachgerührt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt und das organische Produkt abgetrennt und weiter wie im Beispiel 5 verfahren. Man erhält 1,66 kg eines 87%igen tert.-Butylperisohexanats, das frei von tert.-Butylhydroperoxyd ist. Ausbeute: 78%, bezogen auf Diäthyl-
essigsäure, 76,6%, bezogen auf tert.-Butylhydroperoxyd.